

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-054384
(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.CI. H01G 9/058
H01G 9/038

(21)Application number : 09-212274 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
(22)Date of filing : 06.08.1997 (72)Inventor : TSUSHIMA MANABU
MORIMOTO TAKESHI

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce deterioration of a negative pole by mixing non-graphite baked material and graphite based material to form the negative pole.

SOLUTION: An electric double layer capacitor is provided with the following; a positive pole composed of a polarizable electrode whose main body is active carbon, a negative pole whose main body is carbon material capable of occluding and desorbing lithium ions, and organic electrolyte using lithium salt as salute. In the carbon material, lithium ions are desorbed in the mixture of graphite based material and non-graphite based material wherein the spacing of a [002] face is 0.34–0.41 nm, by a chemical method or an electrochemical method. As the non-graphite based material, carbon of easy graphitization, carbon of difficult graphitization, etc., are used. As the graphite based material, natural graphite, artificial graphite, etc., are used. The weight ratio of graphite based material of the negative pole to the non-graphite based material is 0.1–1. The ratio C+/C- of the electric double layer capacitor is 0.001–0.9. The specific surface area of active carbon used in the positive pole is 800–3000 m²/g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

3/4

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-54384

(43)公開日 平成11年(1999)2月26日

(51) Int. Cl. 6

H 01 G 9/058
9/038

識別記号

F I

H 01 G 9/00 3 0 1 A
3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号

特願平9-212274

(22)出願日

平成9年(1997)8月6日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 對馬 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 森本 剛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54)【発明の名称】電気二重層キャパシタ

(57)【要約】

【課題】電気二重層キャパシタの充放電サイクル特性、耐電圧、容量、急速充放電特性を向上させる。

【解決手段】活性炭を主体とした分極性電極からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料で放電特性の異なる2種類以上の炭素材料を混合させ、化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた負極と、リチウム塩を含む有機電解液とを有する電気二重層キャパシタ。

P02-0146-00W0-A(M)

02.9.10

SEARCH REPORT

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】活性炭を主体とする分極性電極からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を主体とする負極と、リチウム塩を溶質とする有機電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、前記炭素材料が、黒鉛系材料と[002]面の面間隔が0.34～0.41nmである非黒鉛系材料との混合物に化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】前記負極炭素材料は、黒鉛系材料と非黒鉛系材料との重量比が1/10～1/1である請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】正極の容量の負極の容量に対する比率は、0.001～0.9である請求項1又は2記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項4】正極は、比表面積が800～3000m²/gの活性炭、導電性カーボンブラック及びバインダからなる請求項1、2又は3記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電サイクルに優れ、耐電圧が高く、容量の大きい電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の電気二重層キャパシタの電極は、正極負極とも活性炭を主体とする分極性電極からなっていた。この場合の耐電圧は、水系電解液を使用すると1.2V、有機系電解液で2.5～3.3Vである。

【0003】電気二重層キャパシタのエネルギーは耐電圧の2乗に比例するので、耐電圧の高い有機電解液を使用した方が水系電解液を使用するより高エネルギーである。しかし、有機電解液を使用し、正極と負極がともに活性炭を主体とする分極性電極である電気二重層キャパシタのエネルギー密度は、鉛蓄電池、リチウムイオン二次電池等の二次電池の10分の1以下であり、さらなるエネルギー密度の向上が必要とされている。

【0004】特開昭64-14882には活性炭を主体とする電極を正極とし、X線回折により測定した[002]面の面間隔が0.338～0.356nmである炭素材料に、あらかじめリチウムイオンを吸蔵させた電極を負極とする上限電圧が3Vの二次電池が提案されている。特開平8-107048には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に、あらかじめ化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を負極に用いる電気二重層キャパシタが提案されている。特開平9-55342には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料をリチウムと合金を形成しない多孔質集電体に担持させた負極を有する上限電圧が4Vの電気二重層キャパシタが提案されている。

2

【0005】上記のようなリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた負極は、活性炭を主体とする負極より電位がより卑になるので、前記負極と、活性炭を主体とする正極を組み合わせた電気二重層キャパシタの耐電圧は、正極、負極とともに活性炭を主体とする電気二重層キャパシタの耐電圧より高くなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を作極とし、リチウムを対極及び参照極とする3極式で放電特性をみると、放電初期から電位が一定であるが放電末期に電位が急激に上昇するものと終始ながらに電位が上昇するものがある。

【0007】前者は黒鉛系材料であり、後者は易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、低温焼成炭素材料等の非黒鉛系材料である。ここで、難黒鉛化炭素とはフルフリルアルコール樹脂やフェノール樹脂等を焼成したもので、結晶子サイズが数nm以下、密度が1.5～1.8g/cm³の炭素材料をいう。また、易黒鉛化炭素とはコ

ークス、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズビッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維等であり、結晶子サイズが1.5～5nm、密度が1.8～2.1g/cm³の炭素材料をいう。黒鉛系材料は初期のクーロン効率が高く、非黒鉛系材料は初期のクーロン効率が低い。

【0008】そのため、非黒鉛系材料を主体とする負極を、活性炭を主体とする正極と組み合わせて電気二重層キャパシタ素子を作製して放電容量を測定すると、負極の電位が上昇するために放電時間が短くなる問題があつた。また、黒鉛系材料を主体とする負極を、活性炭を主体とする正極と組み合わせて電気二重層キャパシタ素子を作製して放電容量を測定すると、放電時間は非黒鉛系炭素材料よりは長くなるが、放電末期になるとリチウム参照極に対し急激に電位が変化するために負極の劣化を引き起こしやすい問題があつた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するために検討を重ねた結果、非黒鉛系材料と黒鉛系材料とを混合させて負極とすると、放電初期には黒鉛系材料の特性があらわれて電位が平坦で高容量が発現でき、また放電後半になると非黒鉛系材料の特徴があらわれてながらかな電位の変化がみられ、負極の劣化が少くなくなることが判明した。

【0010】本発明は、活性炭を主体とする分極性電極からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を主体とする負極と、リチウム塩を溶質とする有機電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、前記炭素材料が、黒鉛系材料と[002]面の面間隔が0.34～0.41nmである非黒鉛系材料との混合物に化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸

蔵させた炭素材料であることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。

【0011】本発明において、使用する非黒鉛系材料の[002]面の面間隔は0.34～0.41nmである。0.34nm未満では、黒鉛化度が大きいため放電後半に電位の変化がなだらかにならない。0.41nmを超えると、充放電サイクルを繰り返したときに電気二重層キャパシタの劣化が大きくなる。好ましくは、0.34～0.37nmである。

【0012】本発明におけるX線回折による[002]面の面間隔が0.34～0.41nmである非黒鉛系材料としては、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、低温焼成炭素材料等が挙げられる。ここで易黒鉛化性炭素としては、例えばピッチ、コークス等を900～2000℃で熱処理したもので、黒鉛化の過程にある炭素材料が挙げられる。難黒鉛化性炭素としては、例えばポリパラフェニレンを700～900℃で焼成したものが挙げられる。低温焼成炭素材料としては、例えばフルフラール樹脂、フェノール樹脂、ピッチ等を不活性ガス中で500～1000℃で熱処理したもののが挙げられる。

【0013】本発明における黒鉛系材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ黒鉛化物、ピッチ系炭素繊維黒鉛化物等が挙げられる。

【0014】本発明における負極の黒鉛系材料と非黒鉛系材料との重量比(黒鉛系材料重量／非黒鉛系材料重量)は、0.1～1が好ましい。0.1未満であると、非黒鉛系材料の性質が負極の性能を支配し、放電時に電位が平坦にならない。また、1を超えると、負極の放電末期の電位変化が大きくなり、充放電サイクルを繰り返すことにより劣化が大きくなる。

【0015】電気二重層キャパシタの容量は式1で与えられる。ただし、Cはセル容量、C⁺は正極容量、C⁻は負極容量である。

$$1/C = 1/C^+ + 1/C^- \quad \dots \text{式1}$$

【0016】正極、負極ともに活性炭を主体とする電気二重層キャパシタは、正極と負極の容量がほぼ同じなので、電気二重層キャパシタセルとしての容量は式2で表される。

$$1/C = 1/C^+ + 1/C^- \approx 2/C^+ \quad \dots \text{式2}$$

【0017】すなわち、電気二重層キャパシタセルとしての容量は、正極又は負極の容量の半分である。ところが、正極の容量が一定である場合は、式1を書き換えた式3より明らかなように、負極の容量が正極の容量よりも大きいほど電気二重層キャパシタセルの容量は大きくなる。

$$C = C^+ \{ 1 / (1 + C^+ / C^-) \} \quad \dots \text{式3}$$

【0018】そして、C⁻ ≫ C⁺ である場合はC⁺ / C⁻ ≈ 0となり、セルとしての容量は正極の容量とほぼ等しくなり、正極、負極ともに活性炭を主体とする電気二重層キャパシタに比較して容量は2倍になる。

【0019】本発明の電気二重層キャパシタのC⁺ / C⁻ は、有機電解液中において電流1mAの条件で0.01～0.9であることが好ましい。0.001未満とするには正極容量を小さくしなくてはならないので、その結果セル容量が小さくなる。また、0.9を超えると、正極と負極の容量がほぼ等しくなりセル容量を大きくできず、そのような炭素材料では負極の電位が正極に比べてあまり卑にならないので、セルとしての耐電圧も高くならず、充放電サイクルによる劣化が顕著であり、さらには急速充放電も困難になる。より好ましくはC⁺ / C⁻ は0.01～0.2である。

【0020】本発明においては、負極炭素材料にリチウムイオンを化学的又は電気化学的に吸収させる。化学的方法としては、例えば負極炭素材料とリチウム金属を接触させた状態で電解液中に浸漬し、リチウムをイオン化させて負極炭素材料に吸収させる方法がある。電気化学的方法としては負極炭素材料とリチウム金属をセパレータを介して対向させ、電解液中で定電流又は定電圧で前記負極炭素材料を充電する方法がある。

【0021】負極炭素材料は、例えばバインダとして含フッ素重合体樹脂を加え、エタノールを添加して混練した後シート成形し、銅、ニッケル等の集電体に導電性接着剤を用いて接着すると、高容量を得られ充放電サイクル特性も良好である。この場合の含フッ素重合体樹脂は耐熱性、耐溶剤性の面からポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)が好ましい。

【0022】バインダの量は、負極炭素材料の重量に対して1～20重量%が好適である。1重量%に満たないとシート成形するのが困難であり、20重量%を超えると電解液の吸液性が乏しくなる。より好ましくは3～15重量%である。

【0023】正極に用いられる活性炭は特に限定されないが、やしながら、フェノール樹脂、石油コークス等を水蒸気賦活又は溶融KOH賦活したもの等が好適に使用できる。また、活性炭の比表面積が800～3000m²/gであると容量が大きく好適である。

【0024】正極には導電材及びバインダを含有させることが好ましい。バインダは負極に使用するバインダと同様に含フッ素重合体樹脂が使用できる。正極の作製方法は、活性炭、導電材としてカーボンブラック、及びバインダをエタノール等の溶媒を用いて混練し、シート成形した後、例えば導電性接着剤を用いて集電体に接着させる方法が高容量を発現でき好適である。

【0025】本発明における有機電解液の溶質のリチウム塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiN(CF₃SO₂)₂、CF₃SO₃Li、LiC(SO₂CF₃)₃、LiAsF₆及びLiSbF₆等が挙げられる。溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジ

エチルカーボネート、スルホラン及びジメトキシエタンから選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

【0026】上記の溶質と溶媒とからなる有機電解液は、耐電圧が高く電気伝導度が高い。また、本発明の有機電解液におけるリチウム塩の濃度は0.1～2.5mol/Lが好ましく、より好ましくは0.5～2mol/Lである。

【0027】

【実施例】以下、実施例（例1～7）及び比較例（例8～10）により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。

【0028】【例1】水蒸気賦活法によって得られた比表面積2000m²/gの活性炭80重量部と導電性カーボンブラック10重量部とバインダとしてPTFE10重量部とを混合し、エタノールを用いて混練し、圧延して得られたシートを200℃で2時間真空乾燥後、アルミニウム箔に導電性接着剤を用いて接着して集電体と一体化された正極を得た。この正極の有効電極面積は1cm²、活性炭を主体とする電極層の厚さは250μmであった。

【0029】負極は、石油コークスを1000℃で熱処理した炭素材料80重量部と天然黒鉛10重量部とPTFE10重量部をエタノールを用いて混練し、圧延して得られたシートを200℃で2時間真空乾燥後、銅箔に導電性接着剤を用いて接着して集電体と一体化された負極を得た。有効電極面積は1cm²、電極層の厚さは200μmであった。

【0030】正極、負極をそれぞれ単極で、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの容積比が1:1の混合溶媒に1mol/LのLiBF₄を溶解した溶液中でリチウム参照極を用い電流1mAで評価したところ、正極容量は4.25Vから2.75Vの範囲で0.583mAh、負極容量は0.005Vから2Vの範囲で8.684mAhで正極の負極に対する容量比は0.0677であった。

【0031】次に、負極にあらかじめリチウム金属を対極として、電気化学的方法で1mAの定電流で5mAhとなるまで充電することによってリチウムイオンを吸蔵させ、セパレータを介して正極と対向させモデルセルを作製し、4Vから2.5Vの範囲で初期容量を測定した。その後、これを充放電電流10mAで充放電サイクルを行い、2000サイクル後の容量を測定した。

【0032】【例2】天然黒鉛のかわりに人造黒鉛を用いた以外は例1と同様にして集電体と一体化された負極を得た。この負極の容量を例1と同様にして測定したところ8.219mAhであり、正極の負極に対する容量比は0.0709であった。上記の負極を用いた以外は例1と同様にして負極の充電、セルの製作を行い、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0033】【例3】天然黒鉛のかわりにメソフェーズピッチを3000℃で熱処理した炭素材料を用いた以外は例1と同様にして集電体と一体化された負極を得た。この負極の容量を例1と同様にして測定したところ8.210mAhであり、正極の負極に対する容量比は0.0710であった。上記の負極を用いた以外は例1と同様にして負極の充電、セルの製作を行い、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0034】【例4】負極は、石油コークスを1000℃で熱処理した炭素材料を50重量部とし、導電性カーボンブラック10重量部のかわりに天然黒鉛40重量部とした以外は例1と同様にして集電体と一体化された負極を得た。この負極の容量を例1と同様にして測定したところ6.540mAhであり、正極の負極に対する容量比は0.0891であった。上記の負極を用いた以外は例1と同様にして負極の充電、セルの製作を行い、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0035】【例5】正極の厚さを500μmとし、負極の厚さを130μmとした以外は例1と同様にして集電体と一体化された負極を得た。正極、負極それぞれの容量を例1と同様にして測定したところそれぞれ1.101mAh、5.52mAhであり、正極の負極に対する容量比は0.199であった。上記の正極及び負極を用いた以外は例1と同様にして負極の充電、セルの製作を行い、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0036】【例6】石油コークスを1000℃で熱処理した炭素材料のかわりに、ポリパラフェニレンを700℃で熱処理した炭素材料を用いた以外は例1と同様にして集電体と一体化された負極を得た。この負極の容量を例1と同様にして測定したところ9.812mAhであり、正極の負極に対する容量比は0.0594であった。上記の負極を用い、あらかじめ電気化学的方法で1mAの定電流で6mAhとなるまで充電することによってリチウムイオンを吸蔵させ、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0037】【例7】石油コークスを1000℃で熱処理するかわりに700℃で熱処理した炭素材料を用いた以外は例1と同様にして集電体と一体化された負極を得た。この負極の容量を例1と同様にして測定したところ9.268mAhであり、正極の負極に対する容量比は0.0629であった。上記の負極を用い、あらかじめ電気化学的方法で1mAの定電流で5mAhとなるまで充電することによってリチウムイオンを吸蔵させ、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0038】【例8】石油コークスを1000℃で熱処理した炭素材料を90重量部とし、天然黒鉛を加えなかつた以外は例1と同様にして集電体と一体化された負極

を得た。この負極の容量を例1と同様にして測定したところ6.871mA·hであり、正極の負極に対する容量比は0.0848であった。上記の負極を用いた以外は例1と同様にして負極の充電、セルの製作を行い、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0039】【例9】天然黒鉛を90重量部とし、石油コークスを1000°Cで熱処理した炭素材料を加えなかった以外は例1と同様にして集電体と一体化された負極を得た。この負極の容量を例1と同様にして測定したところ8.740mA·hであり、正極の負極に対する容量比は0.0667であった。上記の負極を用いた以外は例1と同様にして負極の充電、セルの製作を行い、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0040】【例10】厚さを250μmとした以外は例1と同様にして正極を得た。次いで、厚さを70μmとした以外は例1と同様にして負極を得た。正極、負極それぞれの容量を例1と同様にして測定したところそれぞれ2.531mA·h、2.62mA·hであり、正極の負極に対する容量比は0.966であった。上記の正極及び負極を用いた以外は例1と同様にして負極の充電、セルの製作を行い、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

10 【0041】例1～10の電気二重層キャパシタの初期容量及び2000サイクル後の容量変化率を表1に示す。

【0042】

【表1】

	初期容量 (F)	2000サイクル後容量変化率 (%)
例1	1.241	-4.1
例2	1.253	-3.7
例3	1.214	-5.1
例4	1.262	-5.8
例5	1.211	-6.1
例6	1.201	-6.2
例7	1.198	-5.9
例8	1.224	-12.6
例9	1.265	-15.1
例10	1.001	-43.8

【0043】

【発明の効果】本発明により、初期容量が大きく、充放

30 電サイクルを繰り返しても容量変化率が小さい電気二重層キャパシタが得られる。